

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kazutaka HAYASHI, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP98/01018
INTERNATIONAL FILING DATE: MARCH 11, 1998
FOR: GLASSY-FILM-FORMING COATING AGENT, AND COATING METHOD
AND SYSTEM USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

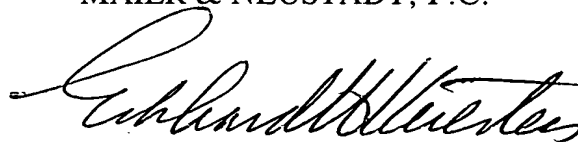
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
JAPAN	9/122445	MAY 13, 1997

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/JP98/01018**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
William E. Beaumont
Registration No. 30,996

Crystal Square Five
Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000

ECKHARD H. KUESTERS
REGISTRATION NUMBER 28,870

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

11.03.98

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1997年 5月13日

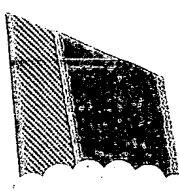
REC'D	01 MAY 1998
WIPO	PCT

出 願 番 号
Application Number:

平成 9年特許願第122445号

出 願 人
Applicant (s):

麒麟麦酒株式会社
財団法人クリーン・ジャパン・センター

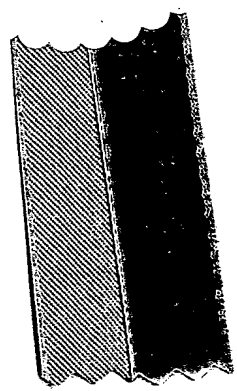
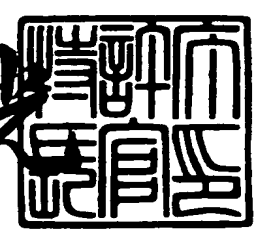


PRIORITY DOCUMENT

1998年 4月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3029645

【書類名】 特許願

【整理番号】 11045701

【提出日】 平成 9年 5月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03C

【発明の名称】 ガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区新川2丁目10番1号 麒麟麦酒株式会社
内

【氏名】 林 和 孝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区新川2丁目10番1号 麒麟麦酒株式会社
内

【氏名】 金 南 憲

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区新川2丁目10番1号 麒麟麦酒株式会社
内

【氏名】 白 倉 昌

【特許出願人】

【識別番号】 000253503

【住所又は居所】 東京都中央区新川2丁目10番1号

【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【代表者】 佐 藤 安 弘

【特許出願人】

【識別番号】 595151327

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目6番2号

【氏名又は名称】 財団法人 クリーン・ジャパン・センター

【代表者】 三 鬼 彰

【代理人】

【識別番号】 100064285

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐 藤 一 雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100067079

【弁理士】

【氏名又は名称】 小 野 寺 捷 洋

【選任した代理人】

【識別番号】 100091487

【弁理士】

【氏名又は名称】 中 村 行 孝

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 004444

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9007397

【プルーフの要否】 要

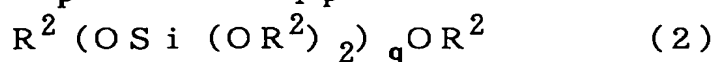
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガラス質被膜形成コーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするガラス質被膜を形成するコーティング剤。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。

【請求項2】

各化合物を下記の割合で含んでなる、請求項1に記載のコーティング剤。

化合物(1) 40～80モル%、

化合物(2) 10～30モル%、

化合物(3) 10～50モル%

【請求項3】

重合開始剤をさらに含んでなる、請求項1または2に記載のコーティング剤。

【請求項4】

有機顔料、分散剤、および溶媒をさらに含んでなる、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング剤。

【請求項5】

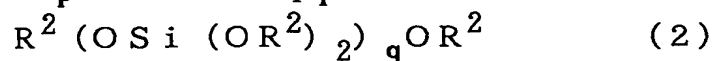
R^1 が、不飽和二重結合を有する有機基である、請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング剤。

【請求項6】

R^1 が、ビニル基、または γ -メタクリロキシプロピル基であり、 R^2 がメチル基またはエチル基であり、 R^3 がエチル基、メチル基、イソプロピル基、またはブチル基であり、MがTi、Zr、またはAlである、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング剤。

【請求項7】

下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするガラス質被膜を形成するコーティング剤を基材にコーティングしたあと、光照射および(または)加熱処理することを特徴とするガラス質被膜のコーティング方法。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

【請求項 8】

基材が、ガラスからなるものである、請求項 7 に記載の方法。

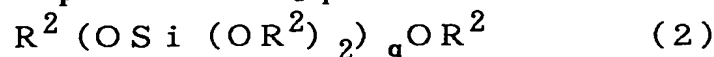
【請求項 9】

加熱温度が 120～300℃である、請求項 7 または 8 に記載の方法。

【請求項 10】

下記の各装置を具備してなることを特徴とする、ガラス質被膜コーティング装置。

(a) 下記一般式 (1) ～ (3) で表される化合物を含んでなるガラス質被膜を形成するコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、



(式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数 4 以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数 6 以下のアルキル基であり、

p は 1 ～ 3 の整数であり、

q は 1 ～ 10 の整数であり、

M は 3 価または 4 価の金属イオンであり、

r は M の価数に応じて 3 または 4 の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。)、

および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および (または) コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

【請求項 11】

コーティング剤塗布装置が、コーティング剤の塗布をディップ塗布により行うものである、請求項 10 に記載のガラス質被膜コーティング装置。

【請求項 12】

コーティング硬化装置が、光照射装置、および加熱装置の両方からなるものである、請求項 10 または 11 に記載のガラス質被膜コーティング装置。

【請求項 13】

ガラス質被膜コーティング装置が、搬送コンベヤーを具備してなり、この搬送コンベヤーに取り付けられた基材が、順次下記の処理をされる請求項 10～12 のいずれか 1 項に記載のガラス質被膜コーティング装置。

(i) コーティング剤塗布装置において、ディップ塗布によりコーティング剤を塗布され、

(i i) 光照射装置において紫外線を照射され、

(i i i) 加熱装置において 120～300℃に加熱される。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材、特にガラス、上にガラス質の被膜を形成するコーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ガラスの作製方法の一つに、シリコンアルコキシドなどの金属の有機または無機化合物の溶液を出発原料として、溶液中において化合物の加水分解および縮重合反応を進行させることによって、溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が分散したゾルとし、さらに反応を進行させて、ゲル状態とし、これを乾燥して、多孔質ゲルとし、このゲルを加熱することによりガラスまたはセラミックスを作製するゾル-ゲル法といわれる方法が知られており、基材に付加価値を持たせて機能性ガラス、例えば反射防止膜やブラウン管用カラーフィルターを作製する方法として知られている。

【0003】

このゾル-ゲル法を用いて、ガラスピンなどの物体へ着色コーティングを行う

方法は、既に、特開平5-178623号公報に色素微粒子をゾルーゲル法によりシリカゲル膜中へ分散させることにより、着色フィルターを作製する方法が開示されているが、この方法では、着色膜がシリカゲルであるところより、乾燥時のクラックの発生といった理由により数ミクロンのオーダーの膜厚を持つ膜を作製することが困難であるために、濃い着色のためには有機色素微粒子の濃度を非常に高くする必要があるという問題点があるようである。

【0004】

また、J. Non-cryst. Solid, 100, 490(1988) には、有機化合物を直接無機成分に結合させた、有機と無機のコンポジットが開示されているが、焼成温度が650℃と高く、基材としての成形ガラス製品を再びこの温度まで上昇させることは経済的に好ましくなく、より低温かつ短時間で硬化させることのできるものが望まれる。

【0005】

また、特開平2-137737号公報開示のものは、有機無機ハイブリッドガラスの製造を目的としており、低温で硬化する有機無機ハイブリッドガラスの作製法が開示されているが、有機性の高い有機シロキサンを用いるため、ガラス表面との親和性が低いと思われる。

【0006】

さらに、特開平7-315849号公報記載のものにも、有機ケイ素化合物が用いられているが、この有機化合物の有機基の主成分はフェニル基であり、この有機ケイ素化合物由来の塗膜耐磨耗性には優れているものの迅速な硬化は期待しがたい。

【0007】

さらに、Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 180, 767 (1990)、および同Vol. 180, 995 (1990) には、紫外線を用いて硬化する有機無機ハイブリッド材料が報告されているが、有機色素微粒子を用いた着色膜を実現するために必要な微粒子の分散性に関しては報告されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、従来より、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、有機顔料の分散性が高く、低温で硬化し、かつ迅速な硬化性と高いガラスへの接着性を有する着色有機無機ハイブリッド材料と、それを用いたガラス質被膜のコーティング方法が求められていた。

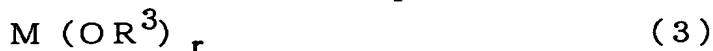
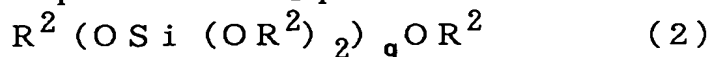
【0009】

【課題を解決するための手段】

[発明の概要]

<要旨>

本発明のガラス質被膜を形成するコーティング剤は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなること、を特徴とするものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

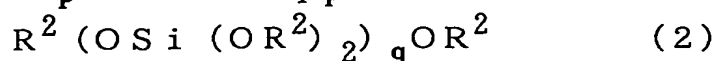
Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

【0010】

また、本発明のガラス質被膜のコーティング方法は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするコーティング剤を基材にコーティングしたあと、光照射および(または)加熱処理すること、を特徴とするものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

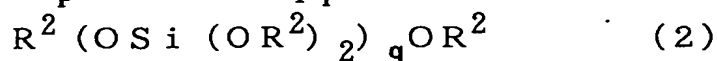
rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

【0011】

さらに、本発明のガラス質被膜コーティング装置は、下記の各装置を具備してなること、を特徴とするものである。

(a) 下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、



(式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なっているもよい。)、

および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および(または)コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

【0012】

<効果>

本発明のコーティング剤は、十分なフレキシビリティを有し、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、有機顔料を配合する場合に有機顔料の分散性が高く、低温で硬化し、かつ迅速に硬化するガラス質被膜を形成するものである。

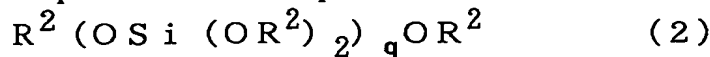
また、その硬化後の被膜は、基材との接着性が高く、優れた耐有機溶媒性を有するものである。

【0013】

[発明の具体的説明]

<ガラス質被膜形成成分>

本発明のコーティング剤は、下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなるものである。



式中、

R^1 は重合性有機基であり、

R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、

R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、

pは1～3の整数であり、

qは1～10の整数であり、

Mは3価または4価の金属イオンであり、

rはMの価数に応じて3または4の整数であり、

各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異

なっているもよい。

【0014】

一般式(1)で表される化合物は、重合性有機基 R^1 を有するアルコキシシラン化合物である。重合性有機基とは、不飽和性二重結合または開環性環状基を有し、それらが開裂して付加を繰り返す性質を有する有機基、および重付加反応を繰り返す有機基である。このような重合性有機基の例としては、重合性不飽和二重結合を有する基として、ビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、開環性環状基として、環状エーテル基、特に環状モノエーテル基、ラクトン基、ラクタム基、酸無水物基、イソシアネート基（および水酸基）、およびその他が挙げられる。これらの中で、ビニル基、または γ -メタクリロキシプロピル基が好ましい。

【0015】

このような化合物において、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、または γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。また、これらのうち複数のものを組み合わせて使用してもよい。

【0016】

一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物は、一般式(1)の化合物と相まって、マトリックス材料を基材表面と親和させる効果を有するものである。

このような化合物としては、一般式(2)を有する化合物であれば任意のものをを用いることができるが、テトラメトキシシラン、またはテトラエトキシシランが特に好ましい。

【0017】

一般式(3)で表される化合物は、マトリックス材料により形成される被膜の硬度を向上させる働きを有するものである。

【0018】

一般式(3)中の金属イオンは、一般的には3価または4価のものが用いられるが、特にTi、Zr、またはAlが好ましい。

【0019】

また、一般式(1)～(3)における R^2 または R^3 は、炭素数があまり多いと、硬化後のマトリックス中に不純物として残りやすくなったり、硬化後のコーティング膜の耐有機溶媒性が劣化したりするため、通常は、 R^2 においては炭素数が2以下、 R^3 においては炭素数が4以下である。

【0020】

これらの化合物は、任意の方法で混合されてマトリックス材料とされる。通常は、化合物が液体であればそのまま、化合物が固体であればその化合物を適当な溶媒に溶解または分散させて、必要に応じて任意の添加剤を加えた後、混合することによりマトリックス材料を得る。また、これらの化合物を配合した後に適当な溶媒に溶解または分散させてもよい。このとき用いる溶媒は、用いる化合物の種類、顔料の種類、または分散条件により選択されるが、一般的には、エタノール、プロパノール、ブタノール、およびその他である。

【0021】

これらの化合物(1)～(3)の配合の割合は、任意であるが、一般的には下記の割合で配合される。

化合物(1) 40～80モル%、

化合物(2) 10～30モル%、

化合物(3) 10～50モル%

【0022】

さらに、化合物(1)～(3)は下記の割合で配合されることが好ましい。

化合物(1) 65～75モル%、

化合物(2) 15～25モル%、

化合物(3) 10～20モル%

【0023】

これらの化合物の混合割合が、上記の範囲を超えると、コーティング剤の粘度が高くなりすぎたり、基材との接着性が不十分になったり、コーティング剤により形成される被膜の硬度が不十分になることがある。

【0024】

＜重合開始剤＞

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、重合開始剤をさらに含むことが好ましい。

【0025】

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、前記のマトリックス材料を含んでなり、その有機成分が重合することによって被膜が形成されるが、重合開始剤は、マトリックス材料の重合を高効率かつ均一にする。

【0026】

本発明において、重合開始剤は所与の重合性有機基の重合機構に対応し、本発明の効果を損なわないものであれば任意のもの、例えば光重合開始剤、ラジカル重合開始剤、熱重合開始剤、およびその他、を用いることができるが、光重合開始剤が好ましい。具体的には、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリル、およびその他が挙げられる。

【0027】

＜顔料および分散剤＞

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤は、マトリックス材料により形成される被膜に着色するために、顔料または染料を含むことができる。

【0028】

用いることができる顔料は、前記マトリックス材料に分散可能であって、かつ被膜を硬化させるときの熱処理で実質的に分解しないものであれば任意のものを用いることができる。このような顔料としては、フタロシアニン系、アゾ系、アントラキノ系、キナクリドン系、ペリレン系、ペノリン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、イソインドリノン系、およびその他があるが、フタロシアニン系の顔料が好ましい。また、必要に応じて複数の種類の顔料を組み合わせてもよい。このような顔料のなかで、フタロシアニン系顔料、特に、フタロシアニン銅（フタロシアニンブルー）、またはフタロシアニングリーン、が好ましい。

【0029】

これらの顔料を用いる場合、顔料の分散安定性を向上させるために分散剤を併用することが好ましい。このような分散剤としては、カルボン酸型高分子系のもの、具体的にはAntigel（商品名、Schwegmann Additives社製）、フッ素化アルキルエステル系のもの、具体的にはBM1000（商品名、Schwegmann Additives社製）、高分子量変成ポリエステル・ブチルアセテート系のもの、具体的にはSW8080（商品名、Schwegmann Additives社製）、およびその他が挙げられるが、カルボン酸型高分子系のものが好ましい。

【0030】

これらの顔料および分散剤を用いる場合には、一般的に溶媒に溶解または分散させて、前記のマトリックス材料に添加し、分散機などを用いてマトリックス材料中に分散させる。また、必要に応じて、顔料および分散剤を溶媒に溶解または分散させたものを、マトリックス材料を構成するいずれかの化合物に混合、または分散しておいてもよい。分散機には、任意のものを用いることができるが、例えば、ポットミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散機、ホモジナイザー、およびその他が挙げられる。

【0031】

本発明のガラス質被膜形成コーティング剤に顔料を分散させるとき、前記マトリックス材料を作製してから顔料を分散させるまでの経過時間で、その分散性が変化することがある。また、マトリックス材料作製から顔料分散までの時間を変化させることにより、顔料の分散性に差が生じるが、分散安定性に関しては経時変化はほとんどない。従って、必要に応じて、マトリックス材料作製から顔料分散までの時間を制御することで、分散性を制御することができる。

【0032】

また顔料のかわりに染料を用いることもできて、例えばスチルベンアゾ、アゾ、ケトイミン、アクリジン、チアジン、およびその他の染料を用いることができる。このような染料を用いる場合には分散剤は必要とされない。

【0033】

これらの顔料、染料、または分散剤を、用いる場合には、有機系のものを用い

るのが好ましい。これは、本発明のガラス質被膜形成コーティング剤を、ガラス基材、例えばガラスピン、に施した場合、ガラスのリサイクルにおいて問題となりにくく、有利であるからである。従って、上記以外の無機顔料、たとえば鉛系、クロム系、およびその他、も用いることができるが、その場合には、ガラスのリサイクルを考える場合には特別の処理が必要となることがある。

【0034】

<コーティング剤>

本発明のコーティング剤は、前記化合物(1)～(3)を含んでなり、必要に応じて、重合開始剤、顔料、染料、分散剤、または溶媒を含んでなるものである。

【0035】

これらの各成分の配合割合は、コーティング剤の構成成分、用途、およびその他により変化するが、一般には、マトリックス材料、すなわち前記化合物(1)～(3)、の合計重量を基準にして、重合開始剤は0.1部以下、好ましくは0.001～0.02部、顔料または染料は0.15部以下、好ましくは0.02～0.08部、分散剤は0.15部、好ましくは0.01～0.08部、溶媒は、0.5部～100部、好ましくは0.5～3部、である。

【0036】

本発明のコーティング剤は、通常のシリカゲル膜のコーティングでは実現が困難であった厚さ2～5 μ m程度の膜を1回のコーティングにより、クラックなどの欠陥を生じることなく形成させることができる。この理由は、マトリックス材料の成分である化合物(1)の重合性有機基が、加熱過程の膜の収縮に伴う応力緩和の効果を持つためと考えられる。

【0037】

本発明のコーティング剤は、前記の化合物(1)～(3)、重合開始剤、顔料、染料または分散剤の他に、本発明の効果を損なわないものであれば、任意の添加剤を含んでもよい。このような添加剤の例としては、希釈剤、粘性改良剤、マット剤、平滑剤、およびその他が挙げられる。

【0038】

＜コーティング方法＞

本発明は、前記のコーティング剤を基材上に塗布して、被膜を形成させる方法にも関するものである。

【0039】

本発明のコーティング剤を塗布する基材は、硬化工程において変性しないものであれば任意のものを用いることができ、具体的にはガラス、セラミックス、金属、およびその他が挙げられる。これらの中でガラスが特に好ましく、例えば透明なガラス基材に着色をする場合に本発明の方法が有効である。

【0040】

本発明のガラス質被膜のコーティング方法は、まず前記の基材上に前記のコーティング材料を塗布する工程を含む。

【0041】

基材上にコーティング剤を塗布する方法は、任意であるが、塗布される基材の形状などにより、ディップ塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、およびその他の方法が用いることができる。

【0042】

次に、塗布された被膜を、光照射および（または）加熱により硬化させる。

加熱は、任意の方法で行われるが、例えば電気炉や空気加熱炉、により行われるのが普通である。本発明のコーティング剤は、通常、120～300℃、好ましくは120～200℃の温度で加熱することにより1時間以内に十分な硬化被膜を形成する。

【0043】

また、マトリックス材料が光重合性有機基を含む化合物を含み、および（または）コーティング剤が光重合開始剤を含む場合、光を照射することで重合反応を起こさせて硬化させることもできる。照射する光は、通常、可視光または紫外光であるが、紫外光であることが好ましい。また、これらの光の光源は任意であるが、水銀ランプ、キセノン放電管、水素放電管、ブラックライトランプ、各種のレーザー光源、およびその他が挙げられる。

【0044】

光照射と加熱処理は、それぞれ一方のみでも被膜を硬化させることが可能であるが、熱処理時間の短縮と、より高い硬度を発現させるという点からその両方を組み合わせることが好ましい。

【0045】

硬化後のガラス質被膜は、通常、徐冷されてガラス質被膜コーティングが完了する。加熱または冷却の温度パターンは特に限定されないが、基材およびガラス質被膜が故障を生じない範囲で温度変化させるのが普通である。

【0046】

<ガラス質被膜コーティング装置>

本発明は、前記のガラス質被膜のコーティング方法を用いたガラス質被膜コーティング装置にも関するものである。

【0047】

本発明のガラス質被膜コーティング装置は、下記の各装置を具備してなることを特徴とするものである。

(a) 前記のコーティング剤を基材に塗布するコーティング剤塗布装置、および

(b) 基材上に塗布されたコーティング剤に光照射し、および（または）コーティング剤を加熱するコーティング硬化装置。

【0048】

本発明の装置は、まず、基材にコーティング剤の被膜を塗設するコーティング剤塗布装置を具備してなる。コーティング剤には、前記の本発明のコーティング剤が用いられる。

【0049】

コーティング剤塗布装置は、塗布しようとする基材の形状に応じて、任意のものを用いることができる。具体的には、ディップ塗布装置、スプレー塗布装置、カーテン塗布装置、およびその他が挙げられる。例えば、基材としてガラスピンを用いる場合は、ディップ塗布装置が好ましい。

【0050】

本発明の装置は、基材上に塗設されたコーティング剤の塗膜を硬化させるコーティング硬化装置を具備してなる。

【0051】

コーティング硬化装置は、光を照射して光重合反応を起こさせて塗膜を硬化させる光照射装置、または加熱により重合反応を起こさせて塗膜を硬化させる加熱装置、の一方または両方を組み合わせたものが用いられるが、これらの両方、すなわち、光照射装置と加熱装置を組み合わせたものが好ましい。

【0052】

光照射装置としては、紫外線を照射するものが好ましい。具体的には、水銀ランプ、キセノン放電管、水素放電管、ブラックライトランプ、各種のレーザー光源、およびその他が挙げられる。

【0053】

加熱装置には任意のものを用いることができるが、通常、電気炉や空気加熱炉が用いられる。これらの加熱装置は、基材上に塗設されたコーティング剤の塗膜を120～300℃、好ましくは150～200℃、に加熱するのが好ましい。

【0054】

本発明のガラス質被膜コーティング装置は、上記の2つの装置を具備してなるものであるが、必要に応じて、加熱後のコーティング剤塗膜を冷却するための装置、上記の装置間で、ガラスコーティングを施す基材を搬送する装置をさらに含んでなることができる。通常、上記の装置は高温雰囲気下におかれるため、これらの一連の装置が自動で制御されることが好ましい。

【0055】

以下は、本発明のガラス質被膜コーティング装置の一実施態様を、図面を参照しながら説明するものである。

【0056】

図1および図2は、本発明のガラス質被膜コーティング装置の一例を示すものである。

【0057】

図に示された装置において、基材であるガラスピン7は、コーティング剤槽1および2、被膜硬化装置（紫外線照射による硬化装置3および加熱による硬化装置4）へ、搬送コンベヤー5により搬送される。これらの各部材は、装置フード9により覆われているが、搬送コンベヤー5の一部がテークアップ部10としてフード外に露出しており、この部分でガラスピン7がコンベヤー5に取り付けられ、また、コーティングが完了したガラスピンが取り外される。

コーティングが施される様子を、順を追って説明すると以下の通りである。

ガラスピン7は、テークアップ部10で、搬送コンベヤーに取り付けられる。取り付けられたガラスピン7は、コーティング剤槽1に搬送され、コーティング剤が塗布される。図に示したコーティング剤塗布装置1はディップ塗布装置である。

【0058】

ディップ塗布装置は、図3に示すものである。コーティング剤槽1に到達したガラスピン7は、搬送コンベヤーにとりつけられたシリンダー20により斜めに持ち上げられる。持ち上げられたガラスピン7の下部から、コーティング剤槽1がリフター8により持ち上げられ、ガラスピン7がコーティング剤に浸漬される。浸漬されたガラスピンは、搬送コンベヤに取り付けられたギア21に嵌合する動力（図示せず）により回転し、コーティング剤がガラスピン7に均一に塗布される。塗布完了後、コーティング剤槽は下降して、ガラスピン7は次の工程に搬送される。

【0059】

コーティング剤槽は、ひとつであってもよいが、図1および2に示したように、複数のコーティング剤槽を設けてもよい。このとき、それぞれのコーティング剤槽に含まれるコーティング剤は同一でもよく、異なってもよい。

コーティング剤の塗布が完了したガラスピン7は、コーティング硬化装置に搬送される。図において、ガラスピン7は、まず、紫外線照射装置3に搬送される。紫外線照射装置は、例えば低圧水銀ランプを備えており、これによりコーティング剤塗膜を硬化させるものである。

【0060】

ガラスピンは、ついで加熱装置4に搬送される。加熱装置4は、遠赤外線ヒーターを備えるものであり、雰囲気が約200℃に保たれている。ガラスピン7はこの装置による加熱によって十分に硬化される。

【0061】

上記のコーティング硬化装置においても、ギア21などによりガラスピン7を回転させることが好ましく、これにより均一に硬化された塗膜を得ることができる。

【0062】

塗膜が硬化されたガラスピン7は、さらにテークアップ部10まで搬送される間に空冷される。図に示した装置は、特別な冷却装置を有しないが、送風機などの積極的冷却装置を設けてもよい。

【0063】

【実施例】

実施例1

ビニルエトキシシラン4.7mlおよびγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4mlを8mlのエタノール中に溶解させた後、0.01mol/l濃度の塩酸水溶液を2.0ml添加し、室温において、1時間加水分解を行って、溶液Aを得た。

【0064】

次に、テトラメトキシシラン1.5mlに、0.01mol/l濃度の塩酸水溶液を0.36ml添加し、室温で1時間加水分解させて、溶液Bを得た。

【0067】

さらに、チタンテトライソプロポキシド1.9mlと2-プロパノール1.9mlを混合して溶液Cを得た。

【0068】

上記の溶液AおよびBを混合し、5分間経過した後、溶液Cを滴下した。全量を滴下終了後、48時間攪拌を行い、ゾルを得た。これをVMSTゾルと呼ぶ。

【0069】

このVMSTゾル5.0ml中に、銅フタロシアニン0.1gと、Antige 10.01gを添加し、ポットミルを用いて3時間攪拌混合を行い、顔料分散VMSTゾルを得た。このVMSTゾルは室温において60日間放置しておいたあとでもゲル化することがなかった。

【0070】

顔料分散VMSTゾルを、ガラス基板上にディップコーティングした。その後、基板を200℃の加熱炉中において30分間加熱処理を行い、コーティングを硬化させて膜厚3μmの着色コーティング膜を得た。膜は、均一に着色されており、目視評価ではクラックおよび色ムラは観察されなかった。

【0071】

さらに、得られた膜に対して、耐有機溶媒性、および膜と基板との接着性を評価した。耐有機溶媒性は、アセトンを含浸させた布で膜を擦り、膜に異常が生じるまでの回数により評価する。また、膜と基板との接着性は、膜表面に2mm四方のマスを25個刻み、セロファン粘着テープをその表面に貼り付け、剥離したときに、基板上に残ったマスの数で評価する。

【0072】

得られた膜は、アセトンを含浸させた布で100回以上擦っても変化が無く、また膜と基板との接着性も、剥離したマスの数は0であった。

【0073】

実施例2

実施例1と同様にして顔料分散VMSTゾルを作製し、このゾル5mlに1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.05gを混合したゾルを、ガラス基板上にディップコーティングし、8Wの低圧水銀ランプ2本で約5cmの距離から、1時間照射した後、200℃で30分間加熱を行い、膜厚約3μmの着色コーティング膜を得た。得られた膜について、実施例1と同様に、耐有機溶媒性、および膜と基板との接着性を評価した。

【0074】

得られた膜は、アセトンを含浸させた布で100回以上擦っても変化が無く、

また膜と基板との接着性も、剥離したマス目の数は0であった。

【0075】

【発明の効果】

本発明のコーティング剤は、十分なフレキシビリティを有し、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、有機顔料を配合する場合に有機顔料の分散性が高く、低温で硬化し、かつ迅速に硬化するコーティング膜を形成するものであり、また硬化後のガラスコーティングは、基材との接着性が高く、優れた耐有機溶媒性を有することは【発明の概要】の項に前記したとおりである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明によるガラス質被膜コーティング装置の立面図。

【図2】

本発明によるガラス質被膜コーティング装置の平面図。

【図3】

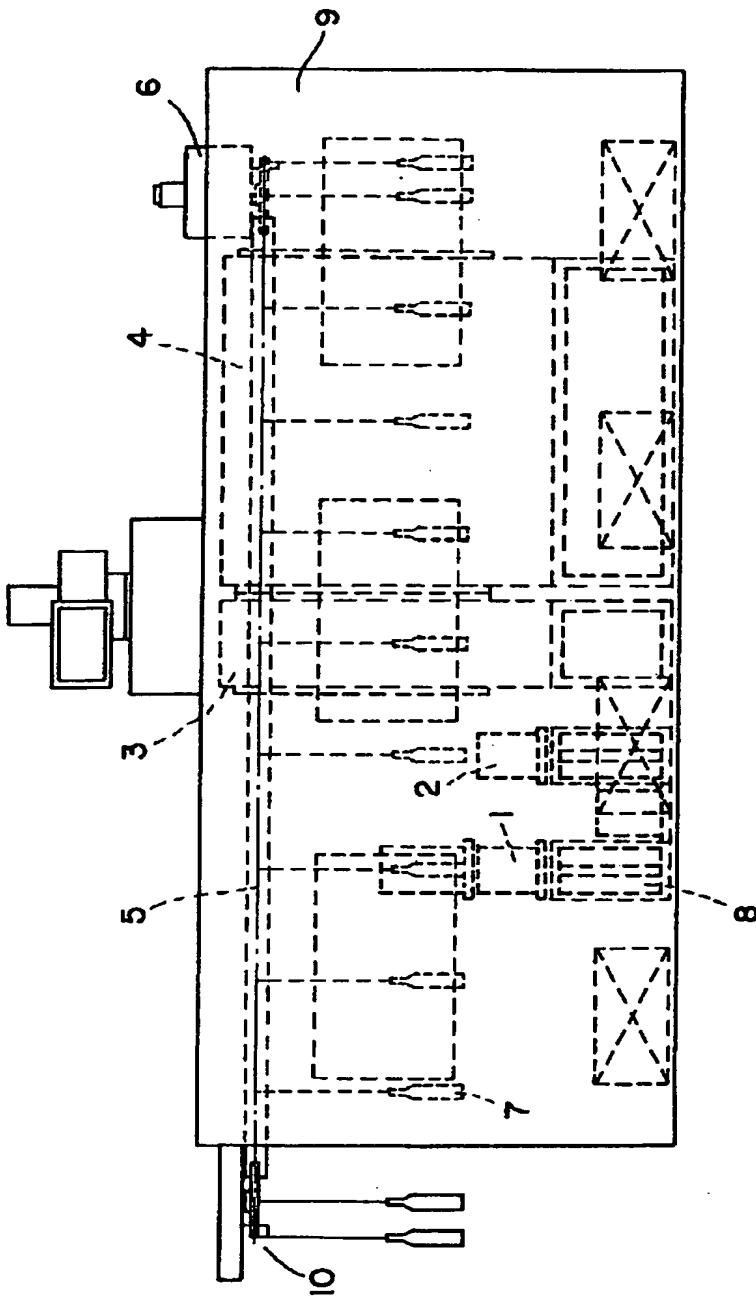
本発明によるガラス質被膜コーティング装置におけるガラスピン搬送装置の機構図。

【符号の説明】

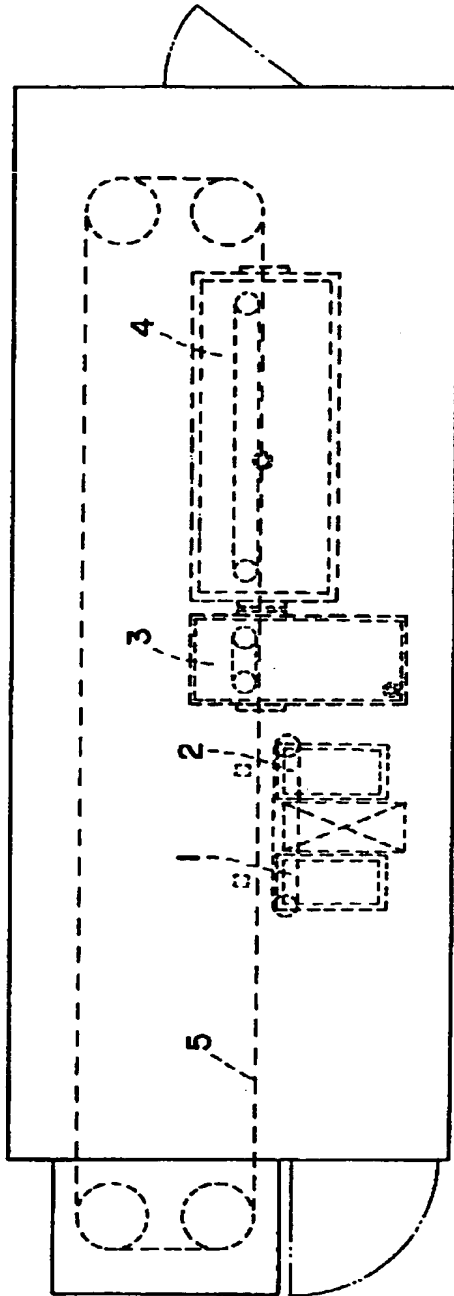
- 1、2 コーティング剤槽
- 3 紫外線照射装置
- 4 加熱装置
- 5 搬送コンベヤー
- 6 コンベヤー駆動装置
- 7 ガラスピン
- 8 リフター
- 9 フード
- 10 テークアップ
- 20 シリンダー
- 21 ギア

【書類名】 図面

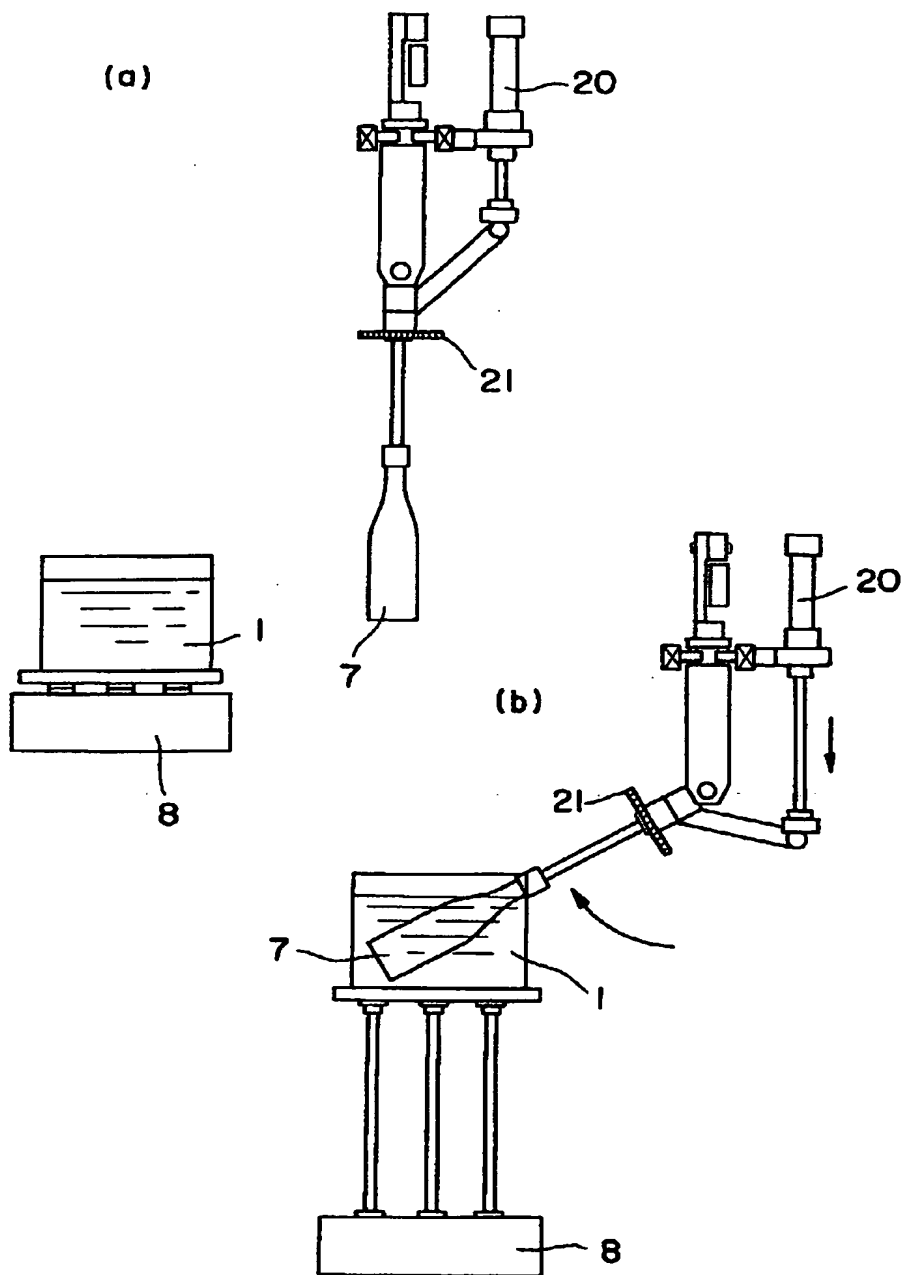
【図1】



【図2】



【図3】

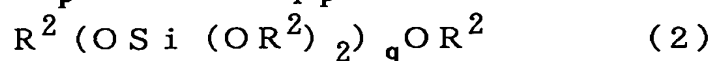


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分なフレキシビリティを有し、ミクロンオーダー領域の膜厚の制御に優れ、かつ迅速に硬化するガラス質被膜を形成し、硬化後の被膜が基材との接着性が高く、優れた耐有機溶媒性を有するガラス質被膜形成コーティング剤と、それを用いたガラス質被膜のコーティング方法およびコーティング装置の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)～(3)で表される化合物を含んでなることを特徴とするガラス質被膜を形成するコーティング剤、ならびにそれを用いたコーティング方法およびコーティング装置。



式中、 R^1 は重合性有機基であり、 R^2 は炭素数4以下のアルキル基であり、 R^3 は炭素数6以下のアルキル基であり、 p は1～3の整数であり、 q は1～10の整数であり、 M は3価または4価の金属イオンであり、 r は M の価数に応じて3または4の整数であり、各化合物が複数の R^1 、 R^2 、または R^3 を含むとき、それらは同一であっても異なってもよい。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000253503
【住所又は居所】 東京都中央区新川二丁目10番1号
【氏名又は名称】 麒麟麦酒株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 595151327
【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門三丁目6番2号 第2秋山ビル3階

【氏名又は名称】 財団法人クリーン・ジャパン・センター

【代理人】

申請人
【識別番号】 100064285
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル 協和特許法律事務所内

【氏名又は名称】 佐藤 一雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100067079
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル 協和特許法律事務所内

【氏名又は名称】 小野寺 捷洋

【選任した代理人】

【識別番号】 100091487
【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 協和特許法律事務所

【氏名又は名称】 中村 行孝

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000253503]

1. 変更年月日 1995年 6月14日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区新川二丁目10番1号
氏 名 麒麟麦酒株式会社

特平 9-122445

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [595151327]

1. 変更年月日 1995年 9月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都港区虎ノ門三丁目6番2号 第2秋山ビル3階
氏 名 財団法人クリーン・ジャパン・センター